

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のパウダリング特性 に及ぼすめっきならびに合金化条件の影響

浦井 正章*・有村 光史*・寺田 誠*²
山口 雅彦*・堺 裕彦*・野村 伸吾*³

Effects of Galvanizing and Galvannealing Conditions on Powdering Characteristics of Galvannealed Steel Sheet

Masaaki URAI, Mitsushi ARIMURA, Makoto TERADA,
Masahiko YAMAGUCHI, Hirohiko SAKAI and Shingo NOMURA

Synopsis:

The effects of various manufacturing conditions on powdering characteristics were investigated. Powdering is suppressed by an increase in Al content of the bath, a decrease in the bath temperature and a decrease in the galvannealing temperature. All of these conditions tend to delay the alloying progress. In the case of low Al content (0.12%), ζ -phase (FeZn_{13}) abruptly, appears and forms homogeneous layer at the initial stage of alloying, and then completely changes into δ_1 -phase (FeZn_7) in a short period. When the Al content is high (0.16%), the alloying progress is slow and ζ -phase appears heterogeneously at localized spots with time lags. The ζ -phase which appeared late remains unchanged up to the δ_1 -phase. As the hardness of ζ -phase is lower than that of δ_1 -phase, the ζ -phase deforms preferentially and relaxes a part of stress induced by forming, therefore powdering is suppressed.

Key words: powdering characteristics; galvannealed steel sheet; Al content of bath; alloying; ζ -phase (FeZn_{13}); δ_1 -phase (FeZn_7).

1. 緒 言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は塗装後の耐食性、塗装性および溶接性などの特性が優れるため、近年自動車の耐久性向上策の一つとしてその使用量が急増しつつある。しかしながら、本めっき鋼板は過酷な条件でプレス成形が行われた場合、合金化めっき層が粉末状に剥離（以下パウダリングと称する）しやすいという欠点を有している¹⁾²⁾。すなわち、剥離粉末がプレス金型へ堆積していくとプレス製品の表面品質およびプレス作業性は著しく損なわれることになる。これまでパウダリング特性に影響を及ぼす因子としてめっき付着量、めっき層中鉄濃度および各種変形様式などについてはかなり検討されている¹⁾³⁾が、製造上の因子であるめっきおよび合金化条件に関しては報告は少なく不明な点が多い。

本研究ではパウダリング特性に及ぼすめっき浴浸漬板温、めっき浴中 Al 濃度、めっき浴温度および合金化加

熱温度などの各種めっきならびに合金化条件の影響を合金化速度との関連で検討した。そしてさらにめっき条件のうち、主として浴中 Al 濃度を変化させた場合のパウダリング特性とめっき層の構造との関係についても調査した。

2. 実験方法

2.1 めっき条件

Table 1 に示す化学成分を有する板厚 0.8 mm の低炭素 Al キルド鋼板を原板とし、溶融めっき実験装置を用いて亜鉛めっきおよび合金化処理を連続して行った。すなわち 20% H_2 - N_2 ガス雰囲気中での 750°C×30 s の加

Table 1. Chemical composition of specimen (%).

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.04	0.01	0.20	0.010	0.010	0.040	0.003

平成元年 9 月 GALVATECH '89 にて一部発表 平成 2 年 11 月 9 日受付 (Received Nov. 9, 1990)

* (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd., 1 Kanazawa-cho Kakogawa 675-01)

*2 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

*3 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所 工博 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

Table 2. Experimental conditions.

Temperature of sheet on entering bath (°C)	470, [500], 530
Al content in bath (%)	0.05~[0.12]~0.16
Bath temperature (°C)	450, [470], 500
Galvannealing temperature (°C)	500, 550, [600]

□ Standard conditions

熱によって鋼板表面を還元清浄化したのち所定温度まで冷却し、ひき続き溶融めっきを施した後ただちに合金化のための加熱処理（昇温速度 30°C/s, 冷却条件放冷）を行った。Table 2 に各種めっきおよび合金化条件を示す。その他の条件は標準条件を採用した。なおめっき付着量は片面あたり約 100 g/m² とした。

2.2 パウダリング特性評価法

V 字型ポンチ（先端角度 60°, 先端半径 1 mm）を用いて合金化処理後の試験片に曲げ加工を施したのち圧縮変形側の底部溝長さ 25 mm についてテープテストを行った。テープに付着しためっき層を 10% 塩酸溶液にて溶解した後原子吸光分析を行い、Zn および Fe を分析し、両者の合計を剝離量とした。

2.3 めっき層の成分および構造調査

合金化めっき層中の鉄濃度はめっき層を 10% 塩酸溶液にて溶解した後原子吸光分析を行って定量した。めっき層の構造を調査するため、光学顕微鏡および SEM 観察、X 線回折（ターゲット：Cu）ならびにグロー放電発光分光分析（GDS）などを実施した。なおめっき層の断面観察において、 Γ 相の生成状況を調べるために Γ 相のみを現出する溶液⁴⁾ によるエッチングも適宜行った。

3. 実験結果および考察

3.1 パウダリング特性に及ぼすめっき条件

V 曲げ加工時の皮膜剝離量に及ぼすめっき浴浸漬板温、めっき浴中 Al 濃度、めっき浴温度および合金化加熱温度の影響を Fig. 1 に示す。なお合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層中铁濃度は通常 10~12% 程度であるため、Fig. 1 では鉄濃度が 11% の場合の剝離量を示した。剝離量は、Al 濃度の増加、浴温の低下および合金化温度の低下にともなって減少している。なお浴浸漬板温の影響はあまり認められない。上記の結果からみるとこれらの製造上の因子はいずれにおいても合金化の進行を抑制する方向に変化させた場合にパウダリング特性が改善されることを示唆している。

そこでこれらの因子の影響を合金化速度という観点で整理した。合金化速度の指標としては種々のものが考えられるが、ここではめっき層中の平均鉄濃度が 11% に

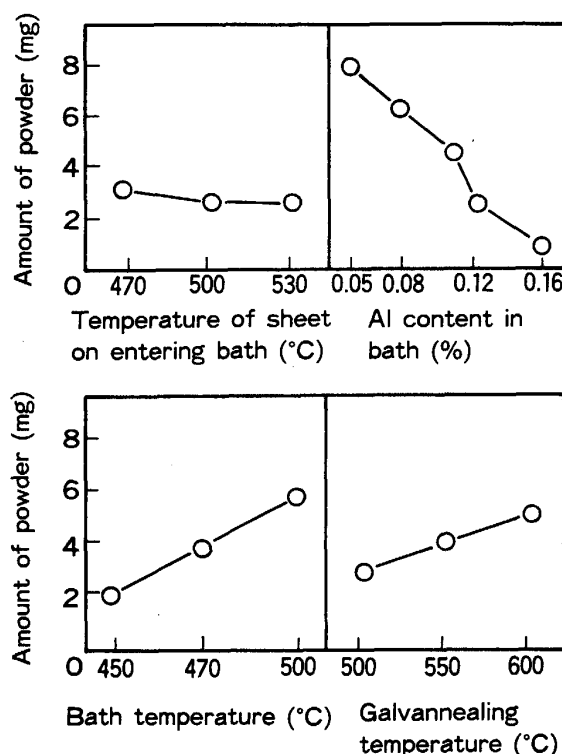


Fig. 1. Effects of galvanizing conditions on powdering characteristics of coating layer containing 11%Fe.

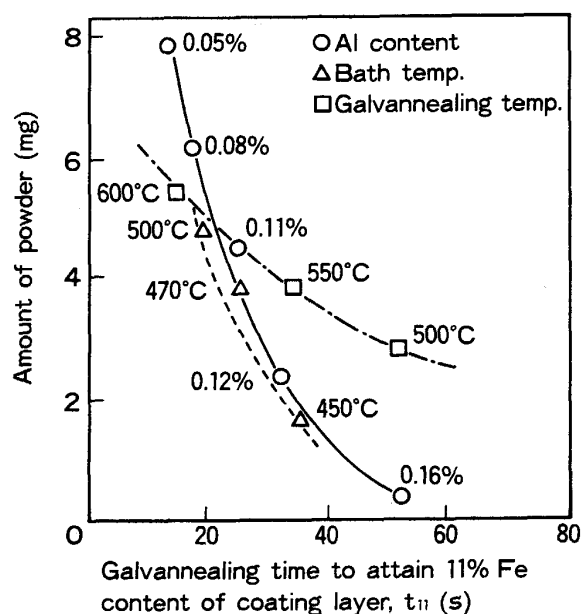


Fig. 2. Relation between galvannealing time and powdering characteristics.

達するまでの合金化時間 (t_{11}) を採用した。Fig. 2 にその結果を示す。浴中 Al 濃度、浴温および合金化温度の影響を示す三本の曲線はいずれも右下がりとなり、前述のごとく合金化速度が遅くなるほどパウダリング特性

が向上することがわかる。なお、パウダリング特性に影響を及ぼす三つの因子のうち、Al 濃度と浴温の影響はほぼ同一の曲線であらわされるが、合金化温度の影響は勾配のゆるやかな別の曲線に従う。三つの因子のそれぞれについて、パウダリング特性を調査したチャンスが異なるので、剥離量の絶対値を厳密に相互比較することはむづかしいが、上記の傾向は明らかである。従って CGL における実操業を考えた場合、できるだけ合金化速度すなわち生産性を低下させずにパウダリング特性を改善するためには、合金化温度を低下させるよりも、浴中 Al 濃度の増加あるいは浴温の低下の方が望ましいと考えることができる。

これまで述べてきた合金化速度はめっき直後からめっき層中铁濃度が 11% に達するまでの全合金化過程における平均的なものである。次に合金化の開始から終了までの過程を追ってさらに詳細に合金化速度の影響を検討

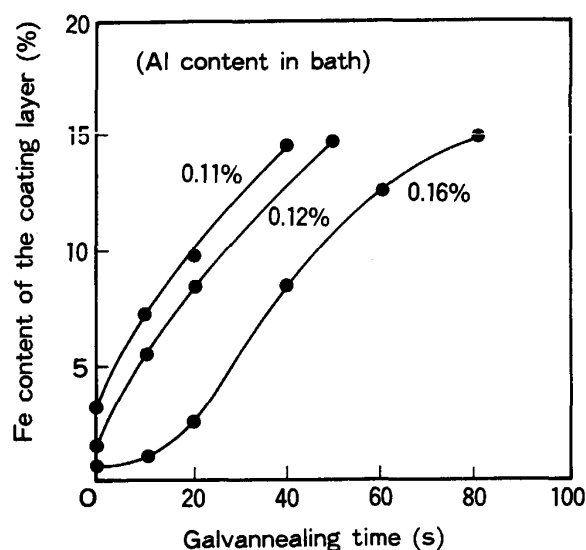


Fig. 3. Relation between Fe content of coating layer and galvannealing time as function of Al content in bath.

した。Fig. 3 は合金化加熱にともなうめっき層中铁濃度の増加状況を浴中 Al 濃度との関連で示したものである。Al 濃度が 0.11% および 0.12% では合金化加熱開始とともにただちに鉄濃度は急増する。一方 Al 濃度が 0.16% に増加すると、鉄濃度の増加は合金化の初期では極めて小さく、約 30 s の加熱の後に急増している。すなわち Fe と Zn の合金化反応は潜伏期を経た後に活発に進行する。そこでこれら合金化の過程を二分してめっき層中铁濃度が 6% に達するまでの前半と 6% から 11% までの後半の二つの段階にわけて検討した結果を Fig. 4 に示す。めっき層中铁濃度が 6% までの合金化前半においては浴中 Al 濃度の増加、浴温の低下および合金化温度の低下にともなって合金化時間が長くなっており、これは前述のごとく合金化の開始に著しい遅れが生じていることによるものである。一方鉄濃度が 6% から 11% の合金化後半においては浴中 Al 濃度および浴温が変化しても合金化速度はほぼ一定である。なお合金化温度の低下とともに合金化速度は遅くなっているがその程度は合金化前半に比べ小さい。

これらのことから上記の諸因子は主として合金化過程の前半に大きく影響してパウダリング特性を変化させているものと考えることができる。また、前述の結果を考え合わせると合金化過程の前半段階における合金化反応の開始にいたるまでの時間が長いほどパウダリング特性が向上すると言える。

合金化速度とパウダリング特性の関連について、中森ら³⁾は実ラインおよびパイロットプラントで製造した溶融亜鉛めっき鋼板（非合金化材）を実験室にて塩浴中で再加熱して合金化することによって試験片を作成し、パウダリング特性を評価した。彼らは合金化前半（鉄濃度 5% 以下の領域）の合金化速度は耐パウダリング性に影響せず、合金化後半（鉄濃度 8~10%）の合金化速度が大きいほど耐パウダリング性は低下する傾向があると報

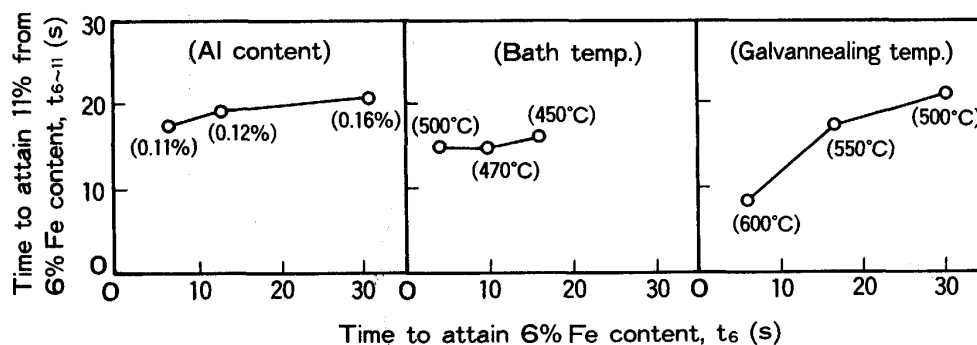


Fig. 4. Effects of galvanizing conditions on galvannealing time to attain 6%Fe and 11%Fe from 6%Fe of coating layer.

告しており、本研究とは逆の結果を示している。この差異の原因については明確ではないが、本研究ではめっき後ただちに合金化加熱を行っており、試験片のめっき後合金化加熱までの熱履歴が中森らの条件と異なることも影響しているものと推定される。

以上のように本研究では合金化過程前半における合金化速度がパウダリング特性を支配することが明らかになった。

3・2 めっき層構造に及ぼす浴中 Al 濃度の影響

通常めっき層中铁濃度が増加するとともにパウダリング特性は劣化することは良く知られているが、前述のように同一鉄濃度で比較した場合においても、めっき条件によってはパウダリング特性が変化することが判明した。そこでこの理由を明確にするために、上述の三つの因子の中でパウダリング特性への影響の大きいものの一つとして浴中 Al 濃度を取り上げ、パウダリング特性に影響を及ぼす機構について考察した。

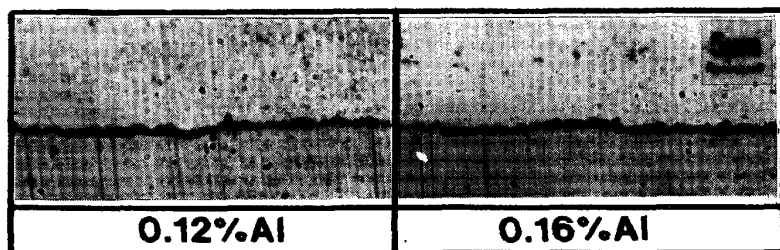
3・2・1 Γ 相の厚さ

これまでの報告によるとめっき層中铁濃度が増加するとともにパウダリング特性が劣化する理由として、めっき層と鉄素地界面に生成する硬くて脆い Γ 相の厚さが鉄濃度の増加にともなって厚くなるためであると言われている⁵⁾。そこで 0.12% 浴にてめっきした材料 (以下

低 Al 材と略す) と 0.16% Al 浴にてめっきした材料 (以下高 Al 材と略す) のいずれもめっき層中铁濃度が 11% のものについて Γ 相の厚さを光学顕微鏡にて観察した。その結果を Photo. 1 に示す。両者のパウダリング特性は異なるにもかかわらず、 Γ 相の厚さはほぼ同程度であった。まためっき層の電解剥離曲線を測定したが、その結果においても Γ 相の厚さに大きな差を認めることができなかった。以上の結果より、パウダリング特性の相違を Γ 相の厚さのみによって説明することは困難であると考えられる。

3・2・2 合金化過程における合金相の成長挙動

そこで、合金化が進行していく過程における各合金相の変化挙動をまず X 線回折にて調査した。Fig. 5 にその結果を示す。低 Al 材と高 Al 材の両者を比べると相の挙動に顕著な違いが認められる。すなわち、前者では合金化のごく初期において、めっき層中铁濃度の急激な立ち上がりとともに δ_1 相の強度が最大となり、その後短期間のうちに大幅に低下し、 δ_1 相へ変化する。一方後者においては合金化の進行が遅く δ_1 相の曲線に明瞭なピークが認められない。そして合金化時間が長くなっても前者に比べて相対的に高い強度を維持している。なお δ_1 相および Γ 相の挙動は潜伏期の有無のちがいで異なってみえるが、これらの強度は鉄濃度の



Al content in bath=0.12%, 0.16%
Photo. 1. Cross section of coating layer containing 11%Fe.

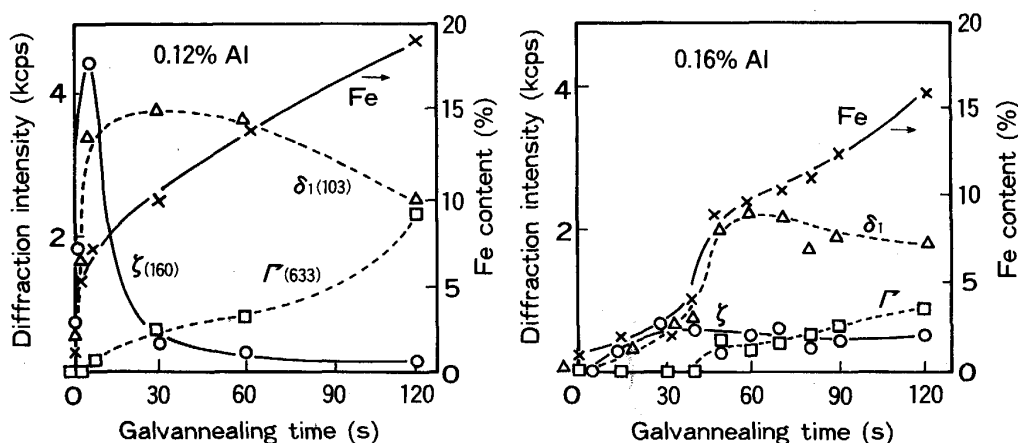


Fig. 5. Effects of galvannealing time on diffraction intensities of ζ , δ_1 and Γ phases and Fe content of coating layer.

増加とともに増加し、 δ_1 相はその後減少に転じており鉄濃度との対比においては両者の間で大差は認められない。

上記結果より次のことが推察される。低 Al 材では合金化初期において ζ 相がめっき層/地鉄界面にて全面にわたっていっせいに出現しその後ただちに δ_1 相となって消滅する。一方高 Al 材では上記界面において局部的に ζ 相が生成する部分と生成しない部分に分かれ、前者の部分ではその後の合金化の進行とともに δ_1 相へ移行し、一方後者の部分では時間的に遅れて ζ 相が生成する。すなわち低 Al 材では ζ 相をはじめとする各合金相が均一に生成、発達するのに対し、高 Al 材では各相が場所ごとに時間的遅れを伴って不均一に順次出現してくると考えられる。このため高 Al 材では合金化が進行しても ζ 相はある程度の強度を維持することになる。

伊藤ら⁶⁷⁾ はめっき層中の ζ/δ_1 が高いほどパウダリング特性が向上することを報告している。Fig. 5 の結

果を基にしてこの比を求めると Fig. 6 のようになり、鉄濃度が 11% 程度では ζ/δ_1 の値は高 Al 材の方が低 Al 材に比べ高くなっている。この傾向は伊藤らの結果と一致する。

3.2.3 合金化過程におけるめっき層の組織変化

このように浴中 Al 濃度によって合金相の発達の状況が異なることが明らかになった。この理由を考察するためにめっき層の組織変化を検討した。合金化加熱前のめっきままの状態を Photo. 2 に示す。低 Al 材では Zn-Fe 合金相がめっき層/地鉄界面の全面にわたって均一に生成しているのに対し、高 Al 材では不均一である。すなわち、めっきままの状態で既に合金相生成の均一性に相違が認められる。次に Photo. 3 はめっきままの状態から合金化が進行して Zn-Fe 合金相の一部が η 相表面から出現した段階（めっき層中铁濃度は約 5% 前後）の表面状況を示す。低 Al 材では細い棒状結晶が全面均一に生成しているのに対し、高 Al 材では大きな塊状結晶が局部的に認められる。すなわち低 Al 材ではめっき時に Zn-Fe 合金結晶が均一に多数生成するため、その後の合金化にてこれら結晶の成長がたがいに抑制されて、そのサイズが小さくなる。一方高 Al 材では逆の現象となり、めっき時に生成した合金結晶はその後大きく成長し、その周囲は η 相が残存することになる。なお合金化初期は Fig. 5 に示したように ζ 相の発達が著しいことおよび η 相からはじめに出現する合金相は Zn-Fe 合金のうち最も鉄濃度の低い ζ 相であると考え、これら棒状あるいは塊状結晶はすべて ζ 相であると推定される。合金化がさらに進行してめっき層中铁濃度が 11% に達した場合の表面状況を Photo. 4 に示す。低 Al 材では細かい棒状結晶が全面に生成しており、Fig. 5 の結果よりこの結晶は δ_1 相が主体と考えられる。一方高 Al 材では棒状結晶の間に塊状結晶が分散して存在しており、Fig. 5 および Photo. 3 の結果より、棒状結晶は δ_1 相、塊状結晶は ζ 相と推察される。ちなみに Photo. 4 のめっき層表面の粗さを測定し、その結果を Fig. 7 に示す。低 Al 材に比べ高 Al 材の方が表面粗さはかなり大きくなっており、高 Al 材は大小の結晶

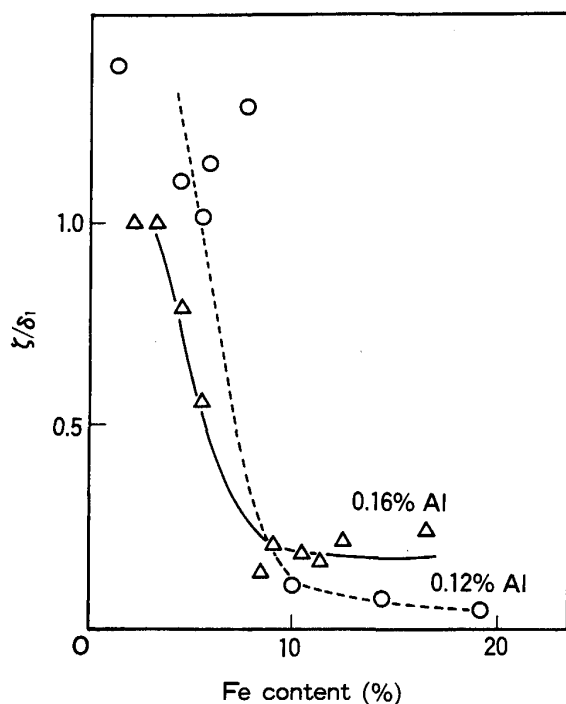
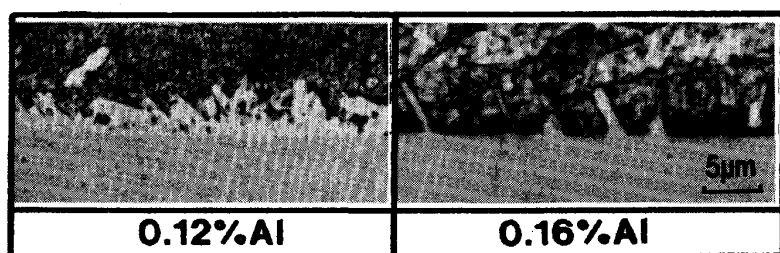
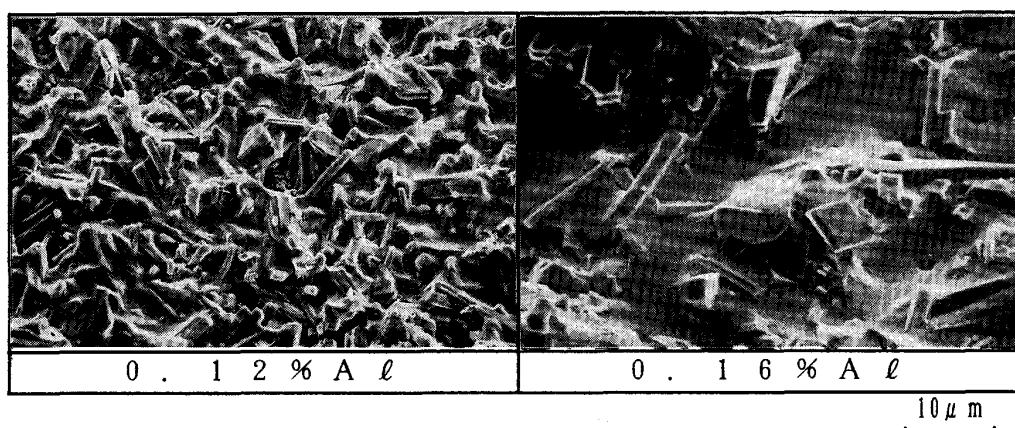


Fig. 6. Relation between Fe content and ζ/δ_1 .

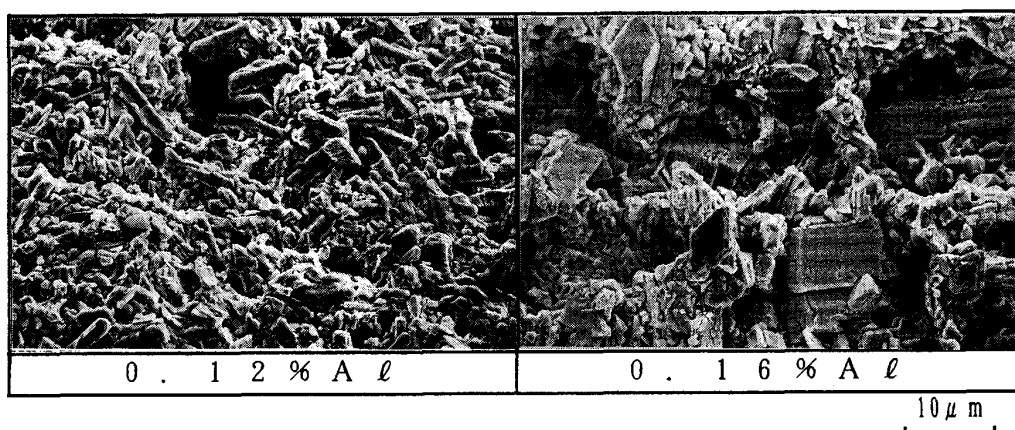


Al content in bath = 0.12%, 0.16%
Photo. 2. Cross section of coating layer before galvannealing.



Al content in bath=0.12%, 0.16%

Photo. 3. Surface morphology of coating layer containing 5%Fe.



Al content in bath=0.12%, 0.16%

Photo. 4. Surface morphology of coating layer containing 11%Fe.

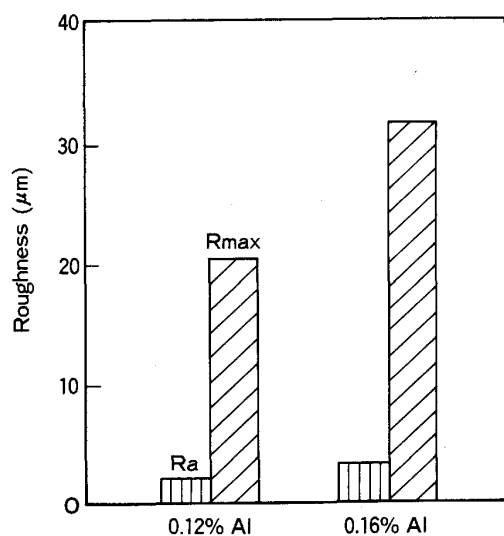


Fig. 7. Surface roughness of coating layer containing 11%Fe.

が混在していることがマクロ的にも証明できる。

このようにめっき層の構造は低 Al 材では δ_1 相主体、高 Al 材では $\zeta + \delta_1$ 混合相であると推定される。Zn-Fe 状態図⁸⁾ では ζ 相中の鉄濃度は 6~6.2 wt%, δ_1 相中では 7~11.5 wt% とされており、めっき層中の平均濃度が 11% の場合、高 Al 材では鉄濃度の低い ζ 相を含むため δ_1 相中の鉄濃度は低 Al 材のそれより高くなっていることが推察される。そこで δ_1 相中の鉄濃度を調査するために X 線回折にて δ_1 (103) の面間隔変化を測定した。その結果を Fig. 8 に示す。面間隔はめっき層中鉄濃度が約 10% 以下ではほぼ一定であるが、これを超えると急激に低下しその程度は高 Al 材の方が大きい。ここで格子定数に影響を及ぼす原子半径を検討すると、鉄は 1.241 Å、亜鉛は 1.332 Å と鉄の方が小さい。このため Vegard の法則⁹⁾ に従うとすれば、鉄濃度が増加するほど格子定数は減少し、結果的に面間隔が減少するこ

とになる。事実伊藤ら⁶⁾は合金化の進行とともに δ_1 相の回折線は高角度側へシフトすることを示しており、すなわち面間隔は減少することになる。以上の結果より、高 Al 材では低 Al 材に比べ高い鉄濃度を有する δ_1 相が生成し、鉄濃度の低い η 相を混在して平均鉄濃度として 11% を示していると考えられる。

めっき浴中 Al 濃度によってめっき層組織がめっきままの状態から合金化の過程にわたって大きく影響を受けることがわかったが、この浴中に添加された Al についてめっき層中における分布状態をめっきままの段階にて GDS により調査した。結果を Fig. 9 に示す。Al はめっき層/地鉄界面に濃縮しており、その程度は高 Al 材の方が著しい。一般にこの濃縮 Al は Fe-Al-Zn 三元合金

を形成し、その形は $(Zn)Fe_2Al_5$, $(Zn)FeAl_3$ 等で表され、地鉄と η 相の拡散障壁機能を有するものであると言われている¹⁰⁾¹¹⁾。

3.3 めっき層構造とパウダリング特性

これまで述べた以上の結果を総合すると、浴中 Al 濃度を増加することによってパウダリング特性が向上する機構として以下のように考えることができる。

浴中 Al 濃度が増加すると素地鋼板とめっき層との界面に生成する Fe-Al-Zn 三元合金層が強固になり、合金化反応の開始が抑制される。一定時間後合金化が開始されても低 Al 材の場合のように反応がいっせいに起こるわけではなく、三元合金層が破壊された部分から反応が局部的に順次起こっていく。Photo. 5 は高 Al のめっきまま材の上記界面における Al の濃縮状況を示すが、濃縮の程度は必ずしも均一ではなく、濃縮の少ない部分は拡散障壁機能が低下しているためこの部分から合金化反応が開始されると考えられる。したがって低 Al 材と高 Al 材とを同一の鉄濃度の時点（例えば 11%）で比較すると、前者においてはめっき層は主として δ_1 相から成るのに対し、後者においては δ_1 相と η 相とが混在することになる。各合金相の硬さはビッカースにて η 相は約 200, δ_1 相は約 300 前後であるといわれてお

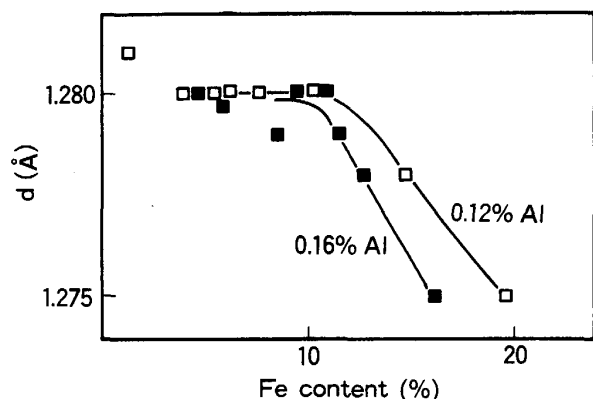


Fig. 8. Relation between lattice parameter of δ_1 phase (103) and Fe content.

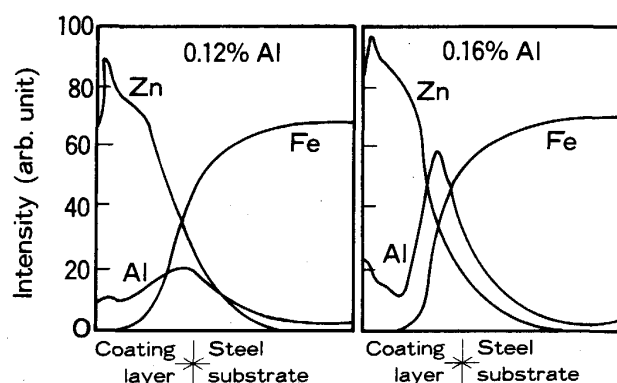


Fig. 9. GDS-depth profiles of Zn, Al and Fe coating layer before galvannealing.

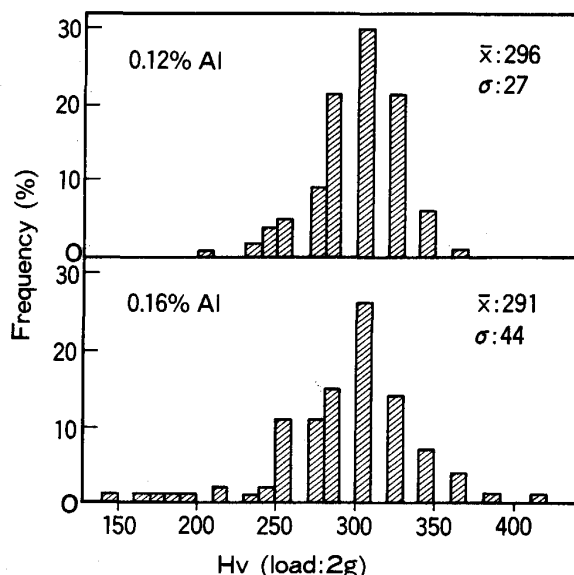
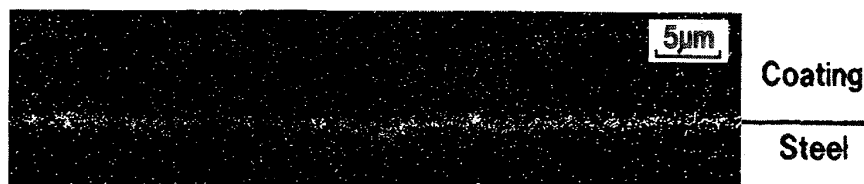


Fig. 10. Hardness of coating layer containing 11%Fe.



Al content in bath=0.16%

Photo. 5. Distribution of Al before galvannealing.

り¹²⁾、 δ 相は δ_1 相に比べ軟質なため、高 Al 材では硬い相の中に軟らかい相が分散していることを意味している。そこで鉄濃度 11% の合金化めっき層の断面の硬さを微小硬度計 (荷重 2 g) を用いてランダムに 100 点測定した。その結果を Fig. 10 に示す。高 Al 材では低 Al 材に比べて硬さの分布が軟質側へひろがっており、上述の考察を裏づけている。

以上のように高 Al 材においては軟質の δ 相が存在するため、めっき鋼板が曲げ加工等の塑性変形を受けた際、この δ 相の部分が優先的に変形して歪みを緩和する。この結果めっき層が δ 相より硬質な δ_1 相から成る低 Al 材に比べてパウダリング特性が向上するものと考えられる。

以上、パウダリング特性に影響を及ぼす三つの因子のうち、浴中 Al 濃度の影響について詳細に検討した。他の因子についてはここでは検討できていないが、Fig. 2 および 4 からわかるようにめっき浴温度の影響は浴中 Al 濃度の影響とほぼ同一の傾向を示しており、また浴温を低下させることによって合金化反応の開始が抑制されるという報告¹³⁾もあり、この両者は基本的には同様の機構でパウダリング特性に影響を及ぼしているのではないかと推察される。合金化温度の影響については Fig. 2 および 4 においても上述の二者とは異なる傾向を示す。この場合にも Γ 相の厚さに大きなちがいが認められなかったため上に述べたようなめっき層の構造に関する詳細な検討が必要であろう。

4. 結 言

合金化溶解亜鉛めっき鋼板のパウダリング特性に及ぼすめっき条件の影響について研究した。さらにめっき条件のうち、主として浴中 Al 濃度についてめっき層の構造とパウダリング特性の関係を検討した。得られた結果は次のとおりである。

1) 浴中 Al 濃度の増加、浴温の低下、合金化温度の

低下とともにパウダリング特性は向上する。これらはいずれも合金化の進行を遅らせる方向であり、特に合金化過程の前半における合金化速度がパウダリング特性を支配する。

2) 浴中 Al 濃度が低い場合 (0.12%)、合金化初期にて δ 相が均一かついっせいに出現しその後短期間のうちに δ_1 相へ変化する。Al 濃度が高く (0.16%) になると、めっき層と地鉄との界面に強固な Fe-Al-Zn 三元合金層が生成するため、合金化の進行が遅くなり、 δ 相は時間的ずれを伴って局部的に不均一に出現し、遅れて生成した δ 相は δ_1 相に変化せずそのまま残存するめっき層構造となる。

3) δ 相は δ_1 相に比べ軟質なため、加工の際この δ 相の部分が優先的に変形して歪みを緩和する。このためパウダリング特性が向上するものと考えられる。

文 献

- 1) 須藤忠三, 中森俊夫, 西原 実: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 73
- 2) 浦井正章, 岩谷二郎, 有村光史, 堺 裕彦, 宮原征行: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 410
- 3) 中森俊夫, 渋谷敦義: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 655
- 4) 徳永良邦, 山田正人, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 997
- 5) 竹内優子, 藤永忠男, 川辺順次, 後藤実成: 鉄と鋼, **70** (1984), S468
- 6) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 井田文博: 日新製鋼技報 (1977) 36, p. 39
- 7) 伊藤武彦, 広瀬祐輔, 田伏健二, 井田文博: 日新製鋼技報 (1977) 37, p. 1
- 8) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958), p. 737 [McGRAW-HILL]
- 9) X線回折要論 (松村源太郎訳) (1978), p. 355 [アグネ]
- 10) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 101
- 11) 日戸 元, 山崎桓友, 森田矩夫, 矢部克彦, 板東誠志郎: 鉄と鋼, **70** (1984), p. 1719
- 12) 大部 操, 麻川健一, 田野和広: 鉄と鋼, **60** (1974), p. 705
- 13) 大部 操, 麻川健一: 金属表面技術, **25** (1974), p. 322